

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-302804

(43)Date of publication of application : 31.10.2000

---

(51)Int.Cl. C08F 2/18  
C08F 2/00

---

(21)Application number : 11-109281 (71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD  
(22)Date of filing : 16.04.1999 (72)Inventor : KUROSAKI MASAARI

---

## (54) SUSPENSION-POLYMERIZED PARTICLE AND ITS PREPARATION

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a particle suitable for use as functional fillers and control agents of light transmission and reflection by using a suspension-polymerized particle with a nonspherical structure.

SOLUTION: Nonspherical structures include, for example, a spindle-shape and an indefinite form. The spindle-shape particle preferably has a ratio of longer axis/shorter axis of 1.1 or more. The indefinite form particle is effective when it has 1.1 or more of heteromorphic degree  $P_s$  which is defined by  $P_s = R_l / R_s$  (wherein,  $R_l$  is a radius of the minimum circumcircle and  $R_s$  is a radius of the maximum incircle). The particle is obtained by agitating vessel which contains a disperse continuous phase composed of a disperse phase having a monomer composition and a continuous phase having an aqueous medium or an organic medium or a mixture thereof to form polymerizable particles to carry out a polymerization reaction. The polymerization reaction is preferably conducted concurrently with mixing of the disperse continuous phase. For mixing of the disperse continuous phase, the vessel is preferably moved as a whole by reciprocation and any other rotation.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.05.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.08.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3514657

[Date of registration] 23.01.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2003-18055

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 18.09.2003

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-302804

(P2000-302804A)

(43)公開日 平成12年10月31日(2000. 10. 31)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 F 2/18  
2/00

識別記号

F I

C 0 8 F 2/18  
2/00

テ-マ-ト\*(参考)

4 J 0 1 1

Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平11-109281

(22)出願日 平成11年4月16日(1999. 4. 16)

(71)出願人 000153591

株式会社巴川製紙所

東京都中央区京橋1丁目5番15号

(72)発明者 黒崎 雅有

静岡県静岡市用宗巴町3番1号 株式会社

巴川製紙所技術研究所内

(74)代理人 100084733

弁理士 高橋 淳一

Fターム(参考) 4J011 AA05 DA03 DB06 JB06 JB08

JB11 JB19 JB25 JB26 JB27

JB29

(54)【発明の名称】 懸濁重合粒子及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 本発明の目的は、非球形構造の懸濁重合粒子を提供することである。また本発明の別の目的は、非球形構造もしくは球形構造の懸濁重合粒子をどちらでも選択的に得ることが可能な懸濁重合方法を提供することである。

【解決手段】 少なくとも単量体組成物の分散相と水性媒体または有機媒体の連続相とを用いた分散連続相を収めた容器を運動させて重合性粒子群を形成し重合反応をおこない懸濁重合粒子を得る。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非球形であることを特徴とする懸濁重合粒子。

【請求項 2】 紡錘形であることを特徴とする懸濁重合粒子。

【請求項 3】 長軸／短軸の値が 1.1 以上であることを特徴とする懸濁重合粒子。

【請求項 4】 下記式 (1) で定義する異形化度  $Ps$  が 1.1 以上であることを特徴とする懸濁重合粒子。

【数 1】  $Ps = Rl / Rs$  (1)

( $Rl$  は懸濁重合粒子の最小外接円の半径、 $Rs$  は懸濁重合粒子の最大内接円の半径)

【請求項 5】 少なくとも下記 (イ) 及び (ロ) で構成される分散連続相を用いて、この分散連続相を収めた容器を運動させることによって攪拌して重合性粒子群を形成し懸濁重合粒子を得ることを特徴とする懸濁重合粒子の製造方法。

(イ) 単量体組成物を有する分散相

(ロ) 水性媒体または有機媒体またはその混合物を有する連続相

【請求項 6】 少なくとも下記 (イ) 及び (ロ) で構成される分散連続相を用いて、この分散連続相を収めた容器を運動させることによって攪拌する過程において重合性粒子群を形成するとともに、重合反応を攪拌と同時、または攪拌後、または攪拌時と攪拌後の両方で進行させて、懸濁重合粒子を得ることを特徴とする懸濁重合粒子の製造方法。

(イ) 単量体組成物を有する分散相

(ロ) 水性媒体または有機媒体またはその混合物を有する連続相

【請求項 7】 攪拌を行う前に、容器内部に収めた分散相と連続相とが 2 層に分離しているか、または懸濁されていることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の懸濁重合粒子の製造方法。

【請求項 8】 分散相と連続相との懸濁状態における分散相の粒子の直径の平均値が  $3 \mu m$  以上、又は  $50 \mu m$  以上、又は  $500 \mu m$  以上であることを特徴とする請求項 7 記載の懸濁重合粒子の製造方法。

【請求項 9】 分散連続相を収めた容器の運動が、自転運動または公転運動またはその両者を同時に行う自転公転運動によって行われることを特徴とする請求項 5 又は 6 記載の懸濁重合粒子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、間隙保持剤、滑り性付与剤、機能性担体、表面活性を有する単分散粒子、トナー、塗料の流動性やつや特性を制御する機能性充填剤、光透過や反射の制御剤などの粒子であり、様々な工業分野で使用するのに適した懸濁重合粒子に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、粒子自身の機能を利用する粒子工業の重要性が高まりつつあるが、その応用分野として知られている間隙保持剤、滑り性付与剤、機能性担体、表面活性を有する単分散粒子、トナー、塗料の流動性やつや特性を制御する機能性充填剤、光透過や反射の制御剤などの用途の粒子を重合法で得るには、現在のところ主として乳化重合法に頼っている。しかしながら、乳化重合法は乳化剤等の無視できない不純物の除去が大変困難であること、極めてコストが高いこと、製造法が煩雑で大量の生産に不向きなこと、狭い粒子径分布を有し、かつ  $1 \mu m$  以上の大きさの粒子を得ることは極めて困難である等の問題点を有する。

【0003】 前記の乳化重合法の諸問題を解決するため、単量体組成物よりなる分散相成分を水性媒質よりなる連続相成分に分散懸濁させ、分散懸濁され粒子群となった単量体組成物に対して重合反応をせしめる懸濁重合法により重合粒子を得ることが提案されている。更に近年懸濁重合法による重合粒子に対して、より機能性を持たせた重合体粒子が要望されている。例えば電子写真複写機に使用されるトナー粒子においては、その粒子の形状によって、流動性や摩擦帯電性が異なるものであって、単に球形状を有する粒子では必ずしも満足のいく性能が得られるものではないしたがって、重合体粒子に対して、不定形の形状を有するもの等、形状に特徴を持たせ機能性を向上させた重合体粒子が要望されている。しかるに、前記従来の懸濁重合法で得られた重合体粒子は、球形のものしか得られず、非球形構造の重合体粒子を選択的に得ることはできないという問題を有していた。すなわち、従来の懸濁重合法は、図 5 に示すように容器 11 に分散相成分と連続相成分とを入れ、攪拌羽根状の攪拌装置 12 により分散相成分と連続相成分とを攪拌し、分散相の粒子群を形成していた。このような従来の懸濁重合方法では、容器内の攪拌羽根近傍の (イ) 領域では分散相成分と連続相成分とが攪拌され、合一と分散が繰り返して行われているが、斜線部 (ロ) 領域では分散相成分と連続相成分とが滞留して攪拌されにくく、一端液滴が形成されるとその形状を保持しようとする作用により球形の液滴粒子しか形成することができないという問題を有していた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、非球形構造の懸濁重合粒子を提供することである。また本発明の別の目的は、非球形構造もしくは球形構造の懸濁重合粒子をどちらでも選択的に得ることが可能な懸濁重合方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の懸濁重合粒子は、非球形、例えば紡錘型、不定形等であることを特徴とする懸濁重合粒子である。懸濁重合粒子が紡錘形である場合は、長軸／短軸の値が 1.1 以上であることを特

徴とする懸濁重合粒子であり、更にまた本発明は、下記式(1)で定義する異形化度 $Ps$ が1.1以上であることを特徴とする懸濁重合粒子である。

$$【数2】 Ps = Rl / Rs \quad (1)$$

( $Rl$ は懸濁重合粒子の最小外接円の半径、 $Rs$ は懸濁重合粒子の最大内接円の半径)

【0006】また、本発明の製造方法は、少なくとも下記(イ)及び(ロ)で構成される分散連続相を用いて、この分散連続相を収めた容器を運動させることによって攪拌して重合性粒子群を形成し懸濁重合粒子を得ることを特徴とする懸濁重合粒子の製造方法である。

(イ) 単量体組成物を有する分散相

(ロ) 水性媒体または有機媒体またはその混合物を有する連続相

また、本発明の別の製造方法は、少なくとも上記(イ)及び(ロ)で構成される分散連続相を用いて、この分散連続相を収めた容器を運動させることによって攪拌する過程において重合性粒子群を形成するとともに、重合反応を攪拌と同時、または攪拌後、または攪拌時と攪拌後の両方で進行させて、懸濁重合粒子を得ることを特徴とする懸濁重合粒子の製造方法である。上記のような本発明の製造方法によれば、攪拌時間などの操作条件を制御することにより懸濁重合粒子の90%以上を非球形あるいは球形の粒子として、簡便に作り分け、形状を制御し得ることが可能である。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の懸濁重合粒子を図面を参照しつつ説明する。図1乃至図3は本発明の懸濁重合粒子の例であり、このように本発明の懸濁重合粒子は様々な非球形構造の形状を有する懸濁重合粒子である。図1及び図2は、紡錘形の懸濁重合粒子である。本発明における紡錘形とは、図1のような円柱形の両端がとがった形状のラグビーボールのような形状をいい、また、図2のような円柱形の両端が丸くなったカプセル形状のものをいう。本発明では、上記紡錘形の懸濁重合粒子において、球形粒子より諸機能性が明確に向上するためには、図1のように長軸を $a$ 及び短軸を $b$ とした場合、 $a/b$ の値が1.1以上であることが好ましく、更に1.3以上であればより好ましく、2.0以上であれば機能性の向上が非常に顕著となる。

【0008】また、図3のような不定形の懸濁重合粒子では、球形粒子より諸機能性が明確に向上するためには、下記式(1)で定義する異形化度 $Ps$ が、1.1以上で効果があり、好ましくは1.3以上であり、1.6以上であれば機能性の向上がより顕著となる。

$$【数3】 Ps = Rl / Rs \quad (1)$$

( $Rl$ は懸濁重合粒子の最小外接円の半径、 $Rs$ は懸濁重合粒子の最大内接円の半径)

なお、長軸 $a$ ／短軸 $b$ 及び異形化度 $Ps$ を求めるには、懸濁重合粒子を光学顕微鏡又は電子顕微鏡で拡大し、その

粒子の写真を解析することにより得ることができる。上述の解析方法は、画像解析機器による機械的な方法によってもよいし、粒子の大きさを実測した値から算出してもよい。後者の方法で長軸 $a$ ／短軸 $b$ 及び異形化度 $Ps$ を求める方法は、目的の粒子群が複数個で平面的になるべく1層に並んだ状態でその平面に鉛直方向から顕微鏡写真に収め、任意に複数の粒子を抽出し、そのひとつひとつの粒子について、目視観察などの手段を用いて定規やコンパスなどを利用して直行する長軸 $a$ と短軸 $b$ あるいは懸濁重合粒子の最小外接円の半径 $Rl$ 、懸濁重合粒子の最大内接円の半径 $Rs$ を決定し、それぞれの長さを計測し、上記 $a/b$ に対応する $a_i/b_i$ または上記式(1)の $Ps$ に対応する $Ps_i$ ( $i$ は個々の粒子に対応していることを示す)を求め、その $a_i/b_i$ または $Ps_i$ の平均値を、目的の粒子群の $a/b$ または異形化度の $Ps$ を決定する。

【0009】本発明の懸濁重合粒子において、球形粒子より諸機能性が明確に向上するために、また製造される粒子群個々の形状が極端にばらつかないために、さらに個々の大きさが極端に不揃いとならないために、前記長軸 $a$ が1mm以下、短軸 $b$ が0.9mm以下のものが好ましい。また、本発明の懸濁重合粒子は、体積平均粒子径が1mm以下のものが好ましく、更に3 $\mu$ m～1mm、5 $\mu$ m～30 $\mu$ mのものが好ましい。なお、体積平均粒子径は、コールターカウンターやマイクロトラック等の粒子測定機により測定することができる。

【0010】上記本発明の懸濁重合粒子は、少なくとも単量体組成物の分散相と水性媒体または有機媒体の連続相とを用いた分散連続を収めた容器を攪拌して重合性粒子群を形成し重合反応をおこなうことにより得ることができる。また、本発明の懸濁重合粒子の製造方法によって選択的に得られる懸濁重合粒子は、上記非球形の粒子に限らず、球形の懸濁重合粒子を選択的に得ることもできる。前記分散相の組成について記すと、分散相は単量体組成物を主成分とするものであるが、必要に応じて着色剤やその他の添加剤や希釈剤等を加えて、更に重合開始剤を加え攪拌、溶解または分散させ調整する。上記の単量体組成物および必要に応じて添加する着色剤や添加剤や希釈剤等の均一分散が困難である場合には、分散相を調整する過程の適当な段階において超音波分散機やメディア式分散機等の分散機を使用してもよい。

【0011】本発明を構成する単量体組成物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、 $p$ -フェニルスチレン、 $p$ -クロルスチレン、3、4-ジクロルスチレン、 $p$ -エチルスチレン、2、4-ジメチルスチレン、 $p$ - $n$ -ブチルスチレン、 $p$ -tert-ブチルスチレン、 $p$ - $n$ -ヘキシルスチレン、 $p$ - $n$ -オクチルスチレン、 $p$ - $n$ -ノニルスチレン、 $p$ - $n$ -デシルスチレン等のスチレン及びその誘導体；エチレン、プロピ

レン、ブチレン、イソブチレン等のエチレン不飽和モノオレフィン類；塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等の有機酸ビニルエステル類；メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル等のメタクリル酸及びその誘導体；アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロロエチル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸及びその誘導体；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルイソプロペニルケトン等のビニルケトン類；*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物；ビニルナフタリン類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等が挙げられる。

【0012】また、本発明の分散相に着色性を付与する場合は、染料または顔料等の着色剤を添加できる。このような染料や顔料等の着色剤としては、例えば、カーボンブラック、鉄黒、ローズベンガル、ベンジジンイエロー、キナクリドン、ローダミンB、フタロシアニンおよびこれらの混合物等が挙げられる。更にまた、必要に応じて添加する添加剤としては、ポリエチレンやポリプロピレン等の定着改良剤、シリカ等の流動性改良剤等を挙げることができる。また、本発明の製造方法にて使用される重合開始剤としては、単量体組成物に可溶であることが好ましく、このような重合開始剤としては、*N*，*N'*-アゾビスイソブチロニトリル、2，2'-アゾビスイソブチロニトリル、2，2'-アゾビス（2，4-ジメチルバレロニトリル）、2，2'-アゾビス（4-メトキシ-2，4-ジメチルバレロニトリル、その他のアゾ系またはジアゾ系重合開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、メチルエチルケトンパーオキサイド、イソプロピルパーオキシカーボネート、その他の過酸化物系重合開始剤等が挙げられる。なお、分散相には上記着色剤等の成分に限らず、粒子に対して様々な機能性を付与する成分を加えてもよい。

【0013】また、上記の水性媒体とは、水を主体とするものである。また、有機媒体とは、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、プロパノール、ブタノール、*t*-ブタノール、ベンゼン、トルエン、キシレ

ン、テトラヒドロフラン、2-ブタノン、アセトン等が適用可能である。連続相には分散相の分散向上のため分散安定剤を添加することが好ましく、分散安定剤としては、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコールのような有機化合物、硫酸カルシウム、リン酸三カルシウムのような水難溶性無機微粒子が使用可能である。かかる分散安定剤の添加量は、連続相に対して0.2～20重量%が好ましく、より好ましくは0.5～5重量%である。分散安定剤の添加量が0.2重量%より少ないと分散相の十分な分散安定性が得られにくく、20重量%より多いと重合反応から得られた懸濁重合粒子から分散安定剤を除去しにくくなる。さらに分散安定剤の助剤として界面活性剤、例えばドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどを加えることも可能である。そのほか連続相に塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、ドデシル硫酸ナトリウム等の中性塩を乳化防止の目的で加えてもよいまた重合反応して得られた懸濁重合粒子の合一を防ぐ目的で、グリセリン、エチレングリコール等の増粘剤を加えてもよい。

【0014】次に前記分散相と連続相とを用いて分散連続相を形成する。分散連続相は、容器中に分散相をいれた後、連続相をいれるか、又は容器中に連続相をいれた後分散相をいれ形成するか、又は分散相と連続相を同時にいれてもよい。この場合、攪拌を行う前に分散連続相は容器中で分散相と連続相とが二層に分離されていることが好ましいが、分散相が連続相の中にあらかじめ懸濁されていてもかまわない。その重合反応前の懸濁状態における分散相の粒子の直径の平均値は3  $\mu\text{m}$ 以上、望ましくは50  $\mu\text{m}$ 以上、さらに望ましくは500  $\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。但し、懸濁状態における分散相の粒子が極めて微粒子である場合は、後で述べる攪拌工程において該粒子群に攪拌時の剪断力が加えにくく非球形の懸濁重合粒子が得にくい。本発明では、連続相に分散相の粒子が懸濁されている分散連続相であっても該粒子が十分に重合されていない状態であって、攪拌工程における剪断力により該粒子が変形する状態の分散連続相であれば本発明における非球形の懸濁重合粒子を得るための分散連続相として使用することができる。例えば、粒子径が20  $\mu\text{m}$ 以下の非球形の懸濁重合粒子を得る場合、攪拌工程開始前の連続相中の分散相の粒子の粒子径が40  $\mu\text{m}$ 以上であれば攪拌工程における剪断力により非球形の粒子にすることが可能である。他方、選択的に球形の懸濁重合粒子を得たい場合は、予め連続相に分散相の懸濁された粒子が形成されていても差し支えない。この場合は、攪拌工程前の連続相中の分散相の懸濁された粒子の粒子径およびその分布について、粒子径は所望する懸濁重合粒子の平均粒子径以上の大きさであり、分布は所望する粒子径分布の小粒子径側の頻度と少なくとも同じか少ない、ことが条件となる。

【0015】また、分散連続相を形成する際は、予め連

続相に熱を加えておき、その後該連続相に分散相を加えて分散連続相を形成することもできる。連続相に予め与える熱の温度としては、分散相の重合反応性にもよるが、70℃～100℃が好ましく、更に80～90℃が好ましい。また、分散相と連続相との混合比は、重量比で1:1～1:10が好ましくさらに好ましくは1:2～1:10である。分散相1に対し連続相の割合が1未満の場合は、懸濁液が得られないため懸濁重合粒子が得られにくく、分散相1に対し連続相の割合が10より多い場合は、単量体組成物の量が少ないため単位時間あたりの生産性に劣る場合がある。

【0016】次に上記分散連続相を容器に収納した後、該容器を運動させることによって分散連続相全体を攪拌する。この場合、分散連続相を収めた容器の全体を運動させることが好ましい。この分散連続相を攪拌するために行う容器を運動する手段としては、容器を2次元的に単純に往復運動させるだけでは不十分で、何らかの回転運動を与えるのが好ましく、容器の自転運動または公転運動または自転運動と公転運動とを同時に行う自転公転運動によって分散連続相に剪断力を与えることが好ましい。自転運動とは、分散連続相を収めた容器の運動が、容器の重心を回転軸に含むような回転運動によって行われる状態を意味し、公転運動とは、容器の重心が回転軸に含まれないような回転運動によって行われる状態を意味する。自転運動と公転運動の一例について図4を参照して説明する。図4において、1は分散連続相を収容した容器であって、該容器はX方向に回転することによって分散連続相に自転運動を与えることができる。また、容器は支点Pを基にしてY方向に回転することによって分散連続相に公転運動を与えることができる。なお、X又はYの方向は図4に示すものに限らず、例えばその逆でもよく何ら限定されるものではない。本発明では、このように分散連続相を収めた容器を運動させ、分散連続相の全体に対して自転運動と公転運動とを同時に与えて攪拌することによって非球形の懸濁重合粒子を得ることができる。また、本発明においては、上記分散連続相の攪拌の際、重合反応を同時に行うことが好ましい。分散連続相の攪拌と同時に重合反応を行うことにより、攪拌によって形成された重合性粒子群は、変形され非球形状となり、その際非球形状の重合性粒子群がその形状を維持したまま重合反応されるため非球形の懸濁重合粒子が得られる。また、本発明では攪拌時間を制御することにより、不定形、紡錘形、球形の形状を有した懸濁重合粒子を得ることができる。この場合、自転運動と公転運動とを同時に与えて攪拌時間を10分間以内、好ましくは5～10分間攪拌すると不定形状の懸濁重合粒子が得られやすく、又自転運動と公転運動とを同時に与えて攪拌時間を10～30分間攪拌すると紡錘形状の懸濁重合粒子が得られやすく、又自転運動と公転運動とを同時に与えて攪拌時間を30分以上、好ましくは30～120分

間攪拌すると球形状の懸濁重合粒子が得られやすい。

【0017】分散連続相に対して攪拌と同時または攪拌後、または攪拌時と攪拌後の両方で重合反応を行う手段としては、分散連続相を収容した容器に外部あるいは内部から熱を加えながら該熱を調整して重合反応を行うか、攪拌時に生じる分散相と連続相との40℃～70℃程度の摩擦熱により重合反応を行うか、又は分散相と連続相とは別の第3成分を加えることにより該第3成分の摩擦熱により重合反応を行うことができる。該第3成分としては、重合反応を阻害しない液状物質や無機粒子等を挙げることができる。また、重合反応は上記熱エネルギーに限らず、光エネルギー、触媒作用による重合であってもよい。なお、分散連続相の攪拌と重合性粒子群の重合反応とを同時に行うとは、攪拌により非球形又は球形の重合性粒子群が生成された直後に重合反応が生じるよう該重合性粒子群に熱エネルギー、光エネルギー、触媒作用による重合を行うことである。すなわち、本発明では非球形粒子を得る場合、攪拌の剪断力により多数の重合性粒子群が形成され、且つ重合性粒子群は様々な形状の重合性粒子群が生成される。この際重合性粒子群は球形に戻ろうとする作用を有するため、球形に戻る前に前記重合反応を生じせしめ懸濁重合粒子を得るものである。なお、本発明においては、攪拌前、すなわち容器を運動させる前に懸濁重合粒子が製造できる程度に重合反応を進行させていてもよい。本発明の製造方法は分散連続相の攪拌、すなわち重合性粒子群の生成と重合性粒子群の重合反応を同時に進行させることができるため、従来のように重合性粒子群の生成と重合性粒子群の重合反応とを別工程とする必要がないため生産性が向上する。

【0018】次に重合反応された重合性粒子群を容器から取り出して乾燥させることにより本発明の非球形の懸濁重合粒子を得ることができる。また、前記攪拌工程時における容器から重合反応された重合性粒子群を有する分散連続相を容器ごとあるいは容器から他の容器に移して、別の加熱手段によって加熱することにより重合反応を更に進めてもよい。この場合、加熱とともに考え得る様々な手段で攪拌が行われてもよい。

【0019】

【実施例】次に、本発明を実施例ならびに比較例によって具体的に説明する。

<分散相の調製> 100mlのビーカー中にスチレンモノマー10gと、2, 2' アゾビス (2, 4-ジメチルパレロニトリル) 1gを添加し、攪拌モーターを用いてよく分散させた。得られた分散液を分散相Aとする。

<連続相の調製> ガラス容器中に水1000gをいれて、第三燐酸カルシウム (太平化学産業株式会社製 商品名: TCP-10) 1000gを加えてよく攪拌した。さらに、ドデシルスルホン酸ナトリウム0.8gを加え、溶解させた液を連続相とする。以下の例では連続相を予め90℃に加熱しておき、冷えないうちに使用し

た。

【0020】<実施例1>ここでは、単一モノマーから非球形粒子を得た本発明の例を示す。90℃に加熱した前記連続相20gを図4の構成を有する150mlの容器にいれ、更に前記分散相Aを5g加えて二層分離状態の分散連続相を得た。次に図4に示すような自転運動と公転運動とを同時に容器に対して行うシンキー社製コンディショニングミキサーMX-201によって二層分離状態の分散連続相に対して攪拌して20分間剪断力を与えた。この場合、攪拌によって生じた重合性粒子群は、上記装置が運転時に発する熱および分散相と連続相との摩擦熱との作用により攪拌と同時に重合反応が進行していた。さらにこの反応容器内容物を90℃で10時間静置状態で加熱し、重合反応された重合性粒子群を容器から取り出し、硝酸10gおよび精製水で洗浄したのち、乾燥させることにより本発明の非球形の懸濁重合粒子を得た。上記非球形の懸濁重合粒子を光学顕微鏡で150倍に拡大し観察した写真を図6に示す。図6の写真から明らかなように得られた懸濁重合粒子は、90%以上の粒子が非球形であって紡錘形状を有するものを含み、該紡錘型粒子を解析したところ、長軸/短軸の値は、2.4であった。また、この非球形の懸濁重合粒子の体積平均粒子径をレーザー回折式粒度分布計（マイクロトラック、LEEDS & NORTHRUP INSTRUMENTS）を用いて測定したところ8.7μmであった。

【0021】<実施例2>ここでは、固体添加物を含む非球形粒子を得た例を示す。90℃に加熱した前記連続相20gを図4の構成を有する150mlの容器にいれ、更に前記分散相Aにおいて2, 2' アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）1gを添加する前に添加剤として顔料KET118（大日本インキ社製）6重量部を加えて超音波分散機で10分間分散して調整した分散相5gを加え、特殊機化社製のTKホモミキサーによって5000rpmで30分間混合して分散相の粒子の直径の平均値が41μmの懸濁状態の分散連続相を得た。次に図4に示すような自転運動と公転運動とを同時に容器に対して行うシンキー社製コンディショニングミキサーMX-201によって懸濁状態の分散連続相に対して攪拌して20分間剪断力を与えた。この場合、攪拌によって生じた重合性粒子群は、上記装置が運転時に発する熱および分散相と連続相との摩擦熱との作用により攪拌と同時に重合反応が進行していた。さらにこの反応容器内容物を90℃で10時間静置状態で加熱し、重合反応された重合性粒子群を容器から取り出し、硝酸10gおよび精製水で洗浄したのち、乾燥させることにより本発明の非球形の懸濁重合粒子を得た。上記非球形の懸濁重合粒子を光学顕微鏡で150倍に拡大し観察した写真を図7に示す。図7の写真から明らかなように得られた懸濁重合粒子は、90%以上が非球形であって紡

錘形状を有するものを含み、該紡錘型粒子を解析したところ、長軸/短軸の値は、2.4であった。また、この非球形の懸濁重合粒子の体積平均粒子径をレーザー回折式粒度分布計を用いて測定したところ25.3μmであった。

【0022】<実施例3>ここでは、複数のモノマーから共重合体の非球形粒子を得た例を示す。90℃に加熱した前記連続相20gを図4の構成を有する150mlの容器にいれ、更に前記分散相A100重量部に対してアクリル酸n-ブチル30重量部を加えて攪拌羽根および攪拌モーターで5分間混合した分散相5gを加え、二層分離状態の分散連続相を得た。次に図4に示すような自転運動と公転運動とを同時に容器に対して行うシンキー社製コンディショニングミキサーMX-201によって二層分離状態の分散連続相に対して攪拌して10分間剪断力を与えた。この場合、攪拌によって生じた重合性粒子群は、上記装置が運転時に発する熱および分散相と連続相との摩擦熱との作用により攪拌と同時に重合反応が進行していた。さらにこの反応容器内容物を90℃で10時間静置状態で加熱し、重合反応された重合性粒子群を容器から取り出し、硝酸10gおよび精製水で洗浄したのち、乾燥させることにより本発明の非球形の懸濁重合粒子を得た。上記非球形の懸濁重合粒子を光学顕微鏡で750倍に拡大し観察した写真を図8に示す。図8の写真から明らかなように得られた懸濁重合粒子は、90%以上が非球形の不定形であって、該不定形粒子の一部を解析したところ、Psの値は、2.5であった。また、この非球形の懸濁重合粒子の体積平均粒子径をレーザー回折式粒度分布計を用いて測定したところ18.6μmであった。

【0023】<実施例4>ここでは、球形粒子を得た本発明の例を示す。常温度で前記連続相20gを図4の構成を有する150mlの容器にいれ、更に前記分散相A5gを加えて二層分離状態の分散連続相を得た。次に図4に示すような自転運動と公転運動とを同時に容器に対して行うシンキー社製コンディショニングミキサーMX-201によって二層分離状態の分散連続相に対して攪拌して60分間剪断力を与えた。この場合、攪拌によって生じた重合性粒子群は、上記装置が運転時に発する熱および分散相と連続相との摩擦熱との作用により攪拌と同時に重合反応が進行していた。さらにこの反応容器内容物を90℃で10時間静置状態で加熱し、重合反応された重合性粒子群を容器から取り出し、硝酸10gおよび精製水で洗浄したのち、乾燥させることにより本発明の球形の懸濁重合粒子を得た。上記、球形の懸濁重合粒子を光学顕微鏡で750倍に拡大し観察した写真を図9に示す。図9の写真から明らかなように得られた懸濁重合粒子は球形状を有した。また、この球形の懸濁重合粒子の体積平均粒子径をレーザー回折式粒度分布計（マイクロトラック、LEEDS & NORTHRUP I



NTSRUMENTS)を用いて測定したところ16.8  $\mu\text{m}$ であった。

【0024】＜比較例1＞実施例1における二層分離状態の分散連続相に対して、静置状態を維持する容器である500mlセパブルフラスコに該分散連続相を入れ、攪拌羽根を用いた攪拌装置により攪拌して重合性粒子群を形成した後、重合性粒子群を有する分散連続相が入った上述の容器を加熱できる水槽に移して、90℃10時間加熱して重合反応させ、重合反応された重合性粒子群を容器から取り出し、硝酸10gおよび精製水で洗浄したのち、乾燥させることにより懸濁重合粒子を得た。この懸濁重合粒子を光学顕微鏡で150倍に拡大し観察した写真を図10に示す。図10の写真から明らかのように得られた懸濁重合粒子は、ほぼ全ての粒子が球形の懸濁重合粒子であった。また、上記攪拌羽根を用いた攪拌装置における製造条件を種々変えても、（例えば容器の形状と大きさ、攪拌羽根の形状と大きさ、攪拌時間、攪拌回転数、重合反応中の攪拌羽根による攪拌の有無など）静置状態を維持する容器の中で製造した場合は、ほとんどの粒子が球形であったことにはかわりなく、すなわち、非球形の粒子を選択的に得る条件を見いだすことはできなかった。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、懸濁重合法によって非球形の重合体粒子を提供することができる。また本発明の懸濁重合粒子の製造方法は、攪拌時間などの操作条件を制御することにより、その形状が選択的に非球形である懸濁重合粒子と、その形状が選択的に球形である懸濁重合粒子とを簡便に作り分け、その形状を制御でき、得\*

ることができる。また、本発明の懸濁重合粒子の製造方法は、攪拌と重合反応とを同時に行うことができるため生産性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非球形の懸濁重合粒子の一例である。

【図2】 本発明の非球形の懸濁重合粒子の一例である。

【図3】 本発明の非球形の懸濁重合粒子の一例である。

【図4】 分散連続相を攪拌する方法を模式的に示した図である。

【図5】 従来の懸濁重合粒子を製造する方法を模式的に示した図である

【図6】 実施例1で得られた非球形の懸濁重合粒子の写真である。

【図7】 実施例2で得られた非球形の懸濁重合粒子の写真である。

【図8】 実施例3で得られた非球形の懸濁重合粒子の写真である。

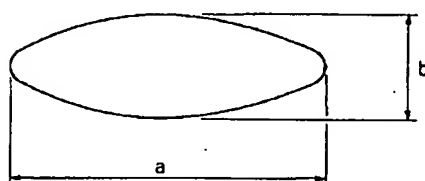
【図9】 実施例4で得られた球形の懸濁重合粒子の写真である。

【図10】 比較例1で得られた懸濁重合粒子の写真である。

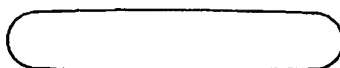
【符号の説明】

- 1 容器
- 11 容器
- 12 攪拌羽根状の攪拌装置

【図1】



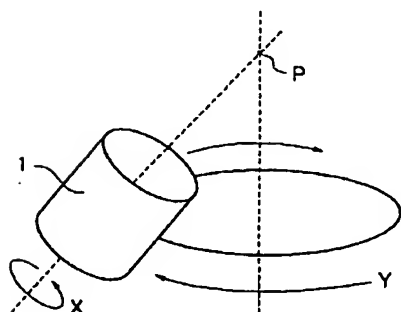
【図2】



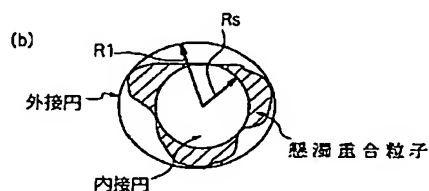
【図3】



【図4】

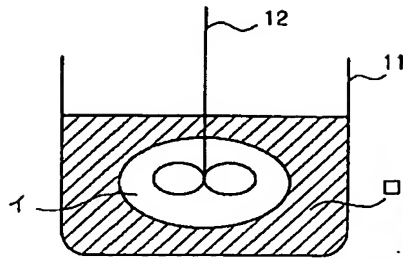


(b)

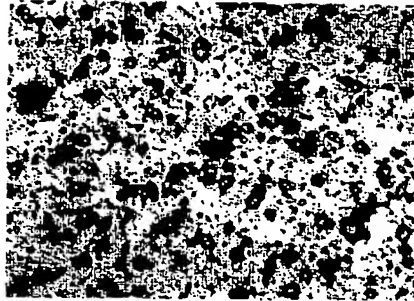




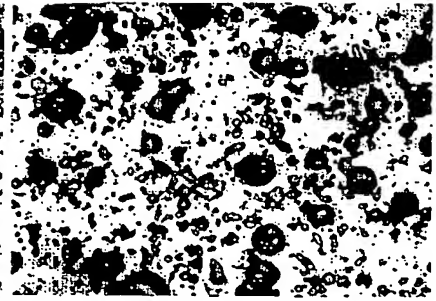
【図 5】



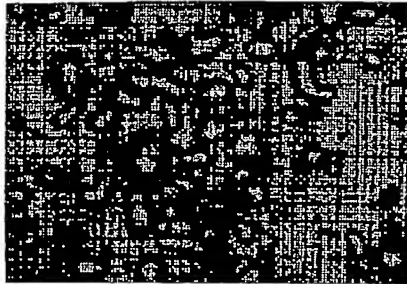
【図 6】



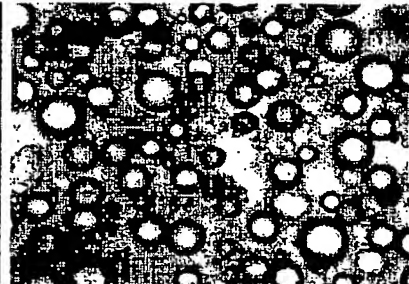
【図 7】



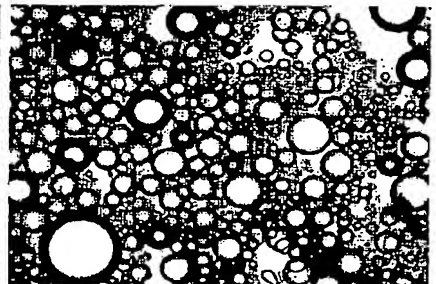
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】上記本発明の懸濁重合粒子は、少なくとも単量体組成物の分散相と水性媒体または有機媒体の連続相とを用いた分散連続相を収めた容器を攪拌して重合性粒子群を形成し重合反応をおこなうことにより得ることができる。また、本発明の懸濁重合粒子の製造方法によって選択的に得られる懸濁重合粒子は、上記非球形の粒子に限らず、球形の懸濁重合粒子を選択的に得ることも

できる。前記分散相の組成について記すと、分散相は単量体組成物を主成分とするものであるが、必要に応じて着色剤やその他の添加剤や希釈剤等を加えて、更に重合開始剤を加え攪拌、溶解または分散させ調整する。上記の単量体組成物および必要に応じて添加する着色剤や添加剤や希釈剤等の均一分散が困難である場合には、分散相を調整する過程の適当な段階において超音波分散機やメディア式分散機等の分散機を使用してもよい。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成13年12月11日(2001.12.11)

【公開番号】特開2000-302804(P2000-302804A)  
 【公開日】平成12年10月31日(2000.10.31)  
 【年通号数】公開特許公報12-3029  
 【出願番号】特願平11-109281  
 【国際特許分類第7版】

C08F 2/18

2/00

【FI】

C08F 2/18

2/00

Z

【手続補正書】

【提出日】平成13年5月30日(2001.5.30)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】前記の乳化重合法の諸問題を解決するため、単量体組成物よりなる分散相成分を水性媒質よりなる連続相成分に分散懸濁させ、分散懸濁され粒子群となった単量体組成物に対して重合反応をせしめる懸濁重合法により重合粒子を得ることが提案されている。更に近年懸濁重合法による重合粒子に対して、より機能性を持たせた重合体粒子が要望されている。例えば電子写真複写機に使用されるトナー粒子においては、その粒子の形状によって、流動性や摩擦帯電性が異なるものであって、単に球形状を有する粒子では必ずしも満足のいく性能が得られるものではない。したがって、重合体粒子に対して、不定形の形状を有するもの等、形状に特徴を持たせ機能性を向上させた重合体粒子が要望されている。しかるに、前記従来の懸濁重合法で得られた重合体粒子は、球形のものしか得られず、非球形構造の重合体粒子を選択的に得ることはできないという問題を有していた。すなわち、従来の懸濁重合法は、図5に示すように容器11に分散相成分と連続相成分とを入れ、攪拌羽根状の攪拌装置12により分散相成分と連続相成分とを攪拌し、分散相の粒子群を形成していた。このような従来の懸濁重合方法では、容器内の攪拌羽根近傍の(イ)領域では分散相成分と連続相成分とが攪拌され、合一と分散が繰り返し行われているが、斜線部(ロ)領域では分散相成分と連続相成分とが滞留して攪拌されにくく、一旦液滴が形成されるとその形状を保持しようとする作用により球形の液滴粒子しか形成することができないという問題を有していた。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】また、図3のような不定形の懸濁重合粒子では、球形粒子より諸機能性が明確に向上するためには、下記式(1)で定義する異形化度 $Ps$ が、1.1以上で効果があり、好ましくは1.3以上であり、1.6以上であれば機能性の向上がより顕著となる。

【数3】 $Ps = Rl / Rs$  (1)

( $Rl$ は懸濁重合粒子の最小外接円の半径、 $Rs$ は懸濁重合粒子の最大内接円の半径)

なお、長軸 $a$ ／短軸 $b$ 及び異形化度 $Ps$ を求めるには、懸濁重合粒子を光学顕微鏡又は電子顕微鏡で拡大し、その粒子の写真を解析することにより得ることができる。上述の解析方法は、画像解析機器による機械的な方法によってもよいし、粒子の大きさを実測した値から算出してもよい。後者の方法で長軸 $a$ ／短軸 $b$ 及び異形化度 $Ps$ を求める方法は、目的の粒子群が複数個で平面的になるべく1層に並んだ状態でその平面に鉛直方向から顕微鏡写真に収め、任意に複数の粒子を抽出し、そのひとつひとつの粒子について、目視観察などの手段を用いて定規やコンパスなどを利用して直交する長軸 $a$ と短軸 $b$ あるいは懸濁重合粒子の最小外接円の半径 $Rl$ 、懸濁重合粒子の最大内接円の半径 $Rs$ を決定し、それぞれの長さを計測し、上記 $a$ ／ $b$ に対応する $a_i$ ／ $b_i$ または上記式

(1)の $Ps$ に対応する $Ps_i$ ( $i$ は個々の粒子に対応していることを示す)を求め、その $a_i$ ／ $b_i$ または $Ps_i$ の平均値を、目的の粒子群の $a$ ／ $b$ または異形化度の $Ps$ とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record.**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**